

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



⑪ 1.602.397

BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt 175.790 - Paris.
②② Date de dépôt 28 novembre 1968, à 16 h 29 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 16 novembre 1970.
④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 24 décembre 1970 (n° 52).
⑤① Classification internationale A 01 m//A 61 L.

⑤④ **Procédé pour la diffusion de substances volatiles.**

⑦② **Invention :**

⑦① **Déposant :** ARIES Robert, 69, rue de la Faisanderie, Paris (16°).

Mandataire :

③① **Priorité conventionnelle :**

③② ③③ ③① *Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11,
§ 7, de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902.*

La présente invention concerne un nouveau procédé pour obtenir des débits réguliers et portant sur des périodes prolongées de substances actives volatiles. Ces substances actives volatiles peuvent être des biocides, des insecticides, des fongicides, des bactéricides, des anti-septiques, des désodorisants, des odorisants, des parfums, des agents de répulsion pour animaux, etc.

Divers procédés ont été proposés pour servir à débiter de telles substances actives, tels que la diffusion de la substance à travers des capillaires ou des parois poreuses, la dispersion de la substance dans des poudres à surface spécifique plus ou moins grande, l'imprégnation de la substance dans des substrats plus ou moins poreux et absorbants, l'incorporation de la substance dans des matériaux macromoléculaires formés de résines thermoplastiques comme les résines polyvinyliques et particulièrement le chlorure de polyvinyle.

Il est connu que la simple imprégnation de plaquettes constituées d'un matériau absorbant, comme les fibres de cellulose ou lignocellulose, par des substances actives volatiles constitue une solution peu coûteuse pour diffuser ces substances dans l'atmosphère. Malheureusement, dans le plus grand nombre de cas, la vitesse de diffusion de la substance active dans l'atmosphère est trop rapide, surtout en début d'emploi. En particulier, l'emploi de telles plaquettes pour diffuser des pesticides dans l'air est difficile compte tenu du fait que la concentration de ces pesticides dans l'air doit être maintenue dans des limites précises pour être à la fois efficace et non dangereuse.

Il a été découvert que la combinaison de la substance active avec des agents peu volatils permettait d'obtenir des diffusions de la substance active, lentes et régulières, pouvant se répartir sur de très longues périodes de temps, en imbibant des matériaux absorbants, constitués par exemple de fibres de cellulose non collées, par des quantités plus ou moins grandes de la combinaison précitée.

La combinaison de la ou des substances actives avec un ou des agents peu volatils peut consister en une simple addition. L'addition de ces agents régulateurs à la substance active provoque en premier lieu un abaissement de la tension de vapeur de la substance active, principalement par effet de dilution. Cet abaissement de la tension de vapeur de la substance active entraîne une diminution de sa vitesse de diffusion dans l'atmosphère. Il est connu que l'abaissement de la tension de vapeur d'un corps dissous est d'autant plus grand que sa concentration moléculaire dans le mélange est plus petite. Si on veut éviter d'employer une masse trop grande de l'agent régulateur, il faut que son poids moléculaire soit le plus faible possible. Cependant, il est nécessaire que la volatilité de l'agent régulateur ne soit pas trop élevée, ce qui implique généralement un poids moléculaire assez important. Un bon compromis consiste à choisir un agent régulateur dont le poids moléculaire est du même ordre de grandeur que celui de la subs-

tance active. C'est ainsi que pour une substance volatile comme le diphenylméthane, parfum synthétique de poids moléculaire 168, on a intérêt à choisir des agents régulateurs de poids moléculaire inférieur à 200. De même, pour le diméthyldichlorovinylphosphate, insecticide de

5 poids moléculaire 221, les agents régulateurs seront choisis de préférence parmi des produits ayant un poids moléculaire inférieur à 250.

Une composition avantageuse selon l'invention consiste à mélanger en concentration équimoléculaire la substance active avec un agent régulateur possédant une tension de vapeur voisine de celle de la substance active. Dans ces conditions, la vitesse de diffusion de la substance active reste constante tout au long de l'emploi du support impré-

10 gné, car la composition du mélange formé de la substance active et de l'agent régulateur demeurant dans le support reste elle-même constante.

Un avantage important de l'invention ressort du fait que la quasi

15 totalité de la ou des substances actives introduites dans le support est volatilisée dans l'atmosphère en fin d'utilisation.

Les agents régulateurs visés dans l'invention sont des produits chimiques peu volatils, tels que les huiles lourdes de pétrole naturel, à l'état brut ou purifié, les huiles lourdes provenant des résidus d'o-

20 pérations industrielles sur les produits pétroliers, comme le cracking thermique, le cracking catalytique, le steam-reforming, les huiles lourdes de distillation du goudron de houille, les résines naturelles et artificielles, la colophane naturelle, la colophane hydrogénée, les résines de pétrole, les résines de condensation du formol avec les dé-

25 rivés du benzène et du naphthalène, les paraffines chlorées, les condensats d'oxyde de polyalcoylènes.

Les agents régulateurs peuvent également être choisis parmi des composés chimiques définis, tels que les alcools lourds, les acides gras, les esters de mono et polyacides organiques et minéraux, les ami-

30 des grasses, etc.

Certains de ces produits chimiques, mélanges ou produits définis, ont des utilisations comme plastifiants, agents tensioactifs, dopes de viscosité, hydrofugeants, agents d'extraction, etc. Les propriétés de ces produits chimiques comme agents régulateurs de la tension de vapeur

35 des substances actives faisant l'objet de l'invention sont indépendantes des propriétés qui en ont provoqué les utilisations ci-dessus.

Les substances actives volatiles et les agents régulateurs visés dans l'invention sont fréquemment des produits peu fluides et même parfois solides à la température ambiante. Il est utile d'utiliser un

40 tiers solvant volatil pour opérer le mélange de la ou des substances actives et de ou des agents régulateurs, tels que l'acétone, l'alcool éthylique, le tétrachlorure de carbone, l'acétate d'éthyle, etc. L'utilisation d'un tiers solvant volatil est avantageuse aussi pour faciliter la pénétration du mélange dans le support et en assurer une imbibition régulière. On élimine ensuite le tiers solvant volatil par un léger

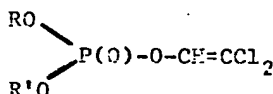
45

étuvage.

Les quantités respectives de substances actives et d'agents régulateurs sont choisies en fonction de la vitesse de diffusion recherchée. On a évidemment intérêt à choisir des agents régulateurs permettant d'introduire la plus grande quantité possible de substances actives.

Dans le cas où la substance active peut subir une dégradation chimique (décomposition, oxydation, hydrolyse, polymérisation), il est inutile d'ajouter au mélange des agents stabilisants ad hoc.

La présente invention vise surtout un procédé du genre précité où les substances volatiles sont des composés organiques du phosphore ayant des propriétés pesticides et particulièrement des phosphates vinyliques répondant à la formule générale :



où R et R' sont des restes alcoyles, aryles, aralcoyles, alcoylaryls. De préférence R et R' sont des restes méthyles. Dans ce dernier cas, l'insecticide est le diméthyldichlorovinylphosphate, connu sous le nom de DDVP.

Ces phosphates sont très sensibles à l'eau. Parmi les produits de dégradation de l'hydrolyse, on note la présence des dérivés chlorés et des acides, comme par exemple l'acide chlorhydrique. Des agents stabilisants ces insecticides pourront être choisis parmi ceux qui sont utilisés pour stabiliser d'autres polymères, tels que les phosphites basiques de plomb, le stéarate de calcium, le stéarate de cadmium et plus particulièrement les produits chimiques contenant la fonction époxyde,



Parmi ces derniers produits, il est nécessaire selon l'invention de choisir des produits à faibles tensions de vapeur. C'est ainsi que l'époxycyclohexane, l'épichlorhydrine, par exemple, ne sont pas utilisables de façon efficace. Le demandeur a trouvé qu'il y avait avantage à utiliser des produits époxydés apportant eux-mêmes un certain pouvoir hydrofugeant, comme les huiles de soja époxydées, les résines époxydées faiblement polymérisées. Le demandeur a trouvé aussi que certains produits époxydés de poids moléculaires inférieurs à 250 jouent le rôle d'agents régulateurs pour la substance active qu'est le DDVP. Parmi ces produits, on peut citer : les époxyhexahydrophthalate de méthyle et d'éthyle, le succinate de diallyle époxydé, les esters d'allyle époxydés des acides gras ayant de 4 à 11 atomes de carbone, les éthers diglycidiques de l'éthylène glycol, du propylène glycol.

Quand une dégradation importante de la substance active est ainsi provoquée par hydrolyse, la présence d'humidité dans l'atmosphère est un facteur d'autant plus gênant que les supports en fibre de cellulose qui sont utilisés selon l'invention sont particulièrement hydrophiles.

Il est donc indispensable dans ce cas de rendre le support hydrofuge, par l'incorporation ou l'imprégnation dans le support d'agents hydrofugeants, tels que les sels métalliques d'acides gras, les esters d'acides gras, les huiles de silicone, les émulsions de cires dans des sol-
5 vants organiques volatils, etc. On peut aussi rendre les fibres de cellulose hydrophobes en les faisant réagir avec des méthylchlorosilanes ou l'hexaméthylidisilazane, par exemple.

Une composition avantageuse selon l'invention consiste à mélanger à la substance active, quand il s'agit d'un pesticide, une substance
10 active odorante possédant une vitesse de diffusion voisine de celle du pesticide, ce qui permet de se rendre compte de la fin d'utilisation du support.

Le support en fibre de cellulose ou lignocellulose peut être un objet préformé, ou des feuilles, ou plaques tirées sur presse-pâte,
15 ayant préférentiellement une épaisseur de 0,2 à 2,5 cm, présentant des surfaces lisses ou légèrement gaufrées. On peut aussi utiliser des poudres de cellulose que l'on imbibe du mélange contenant la ou les substances actives, le ou les agents régulateurs, le ou les agents stabilisants, éventuellement les agents hydrofugeants et le tiers solvant volatil. La
20 pâte obtenue est passée sur presse.

Le support en fibres cellulosiques peut être rendu coloré par l'addition de colorants. En particulier on peut faire appel aux nombreux procédés connus de teinture des fibres de cellulose.

Il est possible d'utiliser des supports ne contenant pas uniquement
25 des fibres de cellulose, mais des mélanges avec d'autres produits fibreux, tels que l'amiante, les fibres de verre et de silice, la laine de laitier de haut-fourneau.

Une composition avantageuse consiste à rigidifier les supports imprégnés des mélanges de substances volatiles, agents régulateurs, agents
30 stabilisants et éventuellement agents hydrofugeants, en les trempant dans des cires naturelles ou synthétiques à l'état fondu. En plus de l'accroissement de rigidité du support apporté par ce traitement, la formation d'un film solide sur le support apporte un paramètre supplémentaire de régulation de la vitesse de diffusion de la substance ac-
35 tive à partir du support.

Les dimensions des plaques sont choisies en fonction des quantités de substances actives à diffuser dans l'atmosphère par heure.

Une combinaison avantageuse consiste à empiler plusieurs plaques, chacune étant imbibée d'un mélange particulier consistant selon l'in-
40 vention en substances actives, agents régulateurs, agents stabilisants et agents hydrofugeants. De tels empilements de plaques permettent de diffuser dans l'atmosphère, de façon régulière et contrôlée, des combinaisons choisies de substances volatiles et cela de façon très souple. On peut ainsi associer des parfums divers, des insecticides, des désodorisants, etc.
45

Les plaques ou autres objets imbibés des compositions faisant l'objet de l'invention sont avantageusement placés dans une enveloppe perméable aux vapeurs de la substance active et inerte vis-à-vis de ces vapeurs. Cette enveloppe peut être formée d'un tissu ou d'une feuille percée de petits trous. Cette enveloppe peut être en matière plastique, telle que polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyester. Le choix de la perméabilité du tissu ou de la proportion de la surface des trous permet une régulation supplémentaire de la vitesse de diffusion de la substance active à partir du support imbibé. Par exemple l'emploi de plaques contenant comme matière active le diméthylidichlorovinylphosphate, insecticide connu sous le nom de DDVP, nécessite de la substance active tel que la concentration en insecticide soit de 0,02 à 0,05 milligramme par mètre cube dans l'atmosphère. Or, selon la température du lieu d'emploi, le débit en insecticide à partir d'une plaque pourra varier du simple au décuple. L'emploi d'une enveloppe telle que celle décrite ci-dessus permet par un choix simple du tissu ou de la feuille trouée de se placer dans les conditions convenables de débit final de l'insecticide. D'autre part, la nature hydrophobe du matériau constituant cette enveloppe limitera la pénétration de l'eau de condensation pouvant se former sur la plaque.

L'invention est décrite plus en détail ci-après à l'aide des divers exemples de réalisation.

Exemple 1

On prépare le mélange suivant :

25	DDVP (diméthylidichlorovinylphosphate)	40 g
	Phtalate de dipropyle	20 g
	Adipate de diisopropyle	20 g
	Ether diglycidique du diphénylolpropane	5 g
	Huile fluide de silicone	1 g

30 On imprègne de ce mélange une plaque de cellulose de 6 mm d'épaisseur et dont les dimensions sont de 22 cm sur 6 cm. Une telle plaque absorbe environ deux fois son poids en mélange. Après l'imprégnation, on place la plaque dans une enveloppe formée d'un film de polyéthylène perforé de petits trous représentant 15 % de sa surface. La plaque ainsi enveloppée est suspendue dans une pièce de 40 mètres cubes, dont l'atmosphère est renouvelée toutes les heures. On obtient une excellente activité insecticide contre la mouche domestique pendant une période de 100 jours. Selon le test dit "Peet & Grady" de la Chemical Specialties Manufacturers Association, on observe une efficacité de 100 à 80 %.

Exemple 2

On prépare le mélange suivant :

	DDVP	40 g
	Lindane (hexachlorocyclohexane)	20 g
45	Phtalate de diéthyle	30 g

Epoxyhexahydrophthalate d'éthyle 10 g

Amide laurique 2 g

On imprègne de ce mélange une ou plusieurs plaques de cellulose comme dans l'exemple 1.

5

Exemple 3

On prépare le mélange suivant :

Nicotine 20 g

Acide oléique 15 g

Phtalate de méthyle 5 g

10 On imprègne de ce mélange une pâte de cellulose comme dans l'exemple 1.

Exemple 4

On prépare le mélange suivant :

DDVP 50 g

15 Triéthylphosphate 20 g

Huile de soja époxydée 10 g

On imprègne de ce mélange la cellulose ou lignocellulose comme dans l'exemple 1.

Exemple 5

20 On prépare le mélange suivant :

Diphénylméthane 20 g

Résine de naphta type Nevillac TS 40 g

Hydroquinone 0,2 g

On imprègne de ce mélange quatre plaques de cellulose en sandwich.

25 On obtient une diffusion régulière et de longue durée de l'odeur caractéristique du diphénylméthane.

Exemple 6

On prépare le mélange suivant :

Méthyl-2 undécanal 20 g

30 Terphényl hydrogéné 20 g

Hydroquinone 0,2 g

On imprègne de ce mélange des plaques formées de fibres mixtes de cellulose et d'amiante pour une odeur de citron et de mandarine.

Exemple 7

35 On prépare le mélange suivant :

DDVP 40 g

Diphénylméthane 6 g

Caprylate de furfuryle 25 g

Ether diglycidique du diéthylène glycol 10 g

40 Stéarate de cadmium 1 g

On imprègne de ce mélange les plaques de cellulose comme dans l'exemple 1.

Exemple 8

On traite une plaque de pure cellulose par le procédé hydrofugeant
45 suivant. On fait bouillir à reflux la plaque dans une solution à 5 %

d'hexaméthylidisilazane dans l'éther de pétrole pendant deux heures. On ajoute du n-propanol et on laisse au repos pendant 24 heures. On remet à reflux pendant une heure. Finalement on évapore les solvants.

On imprègne la plaque ainsi traitée par le mélange suivant :

5	DDVP	40 g
	Sébacate de diméthyle	20 g
	Succinate de dibutyle	20 g
	Succinate de diallyle époxydé	10 g

Exemple 9

- 10 On traite la cellulose par le procédé hydrofugeant suivant. On suspend la plaque, préalablement déshydratée par passage dans un four à 120°C, dans un courant de vapeurs provenant d'un mélange liquide de 80 % de triméthylchlorosilane et de 20 % de diméthylchlorosilane, à la température ordinaire. On maintient ce traitement pendant une heure.
- 15 Après le traitement, on lave la plaque avec de l'éthanol pour éliminer toute trace d'acide chlorhydrique.

On imprègne la plaque ainsi traitée par le mélange suivant :

	DDVP	50 g
	Carbonate de dibutyle	40 g
20	Epoxyhexahydrophthalate de diméthyle	10 g

Exemple 10

On imprègne une plaque préparée comme dans l'exemple 9 par le mélange suivant :

	DDVP	50 g
25	Ethylène glycol dibutyrate	20 g
	Hexaméthylphosphotriamide	15 g
	Ether diglycidique du diphénylpropane	5 g

Exemple 11

On prépare le mélange suivant :

30	DDVP	60 g
	Undécanoate d'allyle époxydé	40 g

On imprègne de ce mélange une plaque de cellulose préparée comme dans l'exemple 8.

Exemple 12

- 35 On prépare le mélange suivant :

	DDVP	50 g
	Succinate de diallyle époxydé	30 g

On imprègne de ce mélange la pâte de cellulose préparée comme dans l'exemple 9.

RESUME

Procédé pour la diffusion des substances volatiles logées dans des dispositifs qui permettent une autoévaporation dans l'atmosphère aux températures ambiantes, ces dispositifs étant munis de compositions évaporantes imprégnées sur des supports absorbants.

Composition active diffusable de façon prolongée par vaporisation à partir de deux ou plusieurs supports absorbants imprégnés de cette composition qui contient environ 15 à 85 parties de substances actives volatiles et environ 15 à 85 parties d'agents régulateurs de la vaporisation.

Les supports absorbants sont des produits cellullosiques du type à filtration ou non, chargés ou non, purs ou non, qui sont employés seuls, en sandwich ou avec d'autres substances absorbantes.

Les supports absorbants sont des produits poreux ou fibreux lignocellulosiques, macromoléculaires, poromériques ou non en une matière d'origine naturelle, artificielle ou synthétique, minérale ou organique; feutre de laine, textile naturel ou synthétique, tissé ou non tissé, amiante, fibre de verre ou silice, éponge naturelle ou synthétique, porcelaine ou un polymère poreux ou expansé, inertes vis-à-vis de la substance active, employés seuls, en sandwich ou avec d'autres substances absorbantes.

Le support imprégné consiste en deux ou plusieurs plaques contiguës et limitrophes, préformées, en cellulose dont l'épaisseur est comprise entre 0,3 et 6 mm chacune et de préférence entre 1 et 3,5 mm, mais dont l'épaisseur totale du support ne dépasse pas 2,5 cm et de préférence moins de 1,1 cm.

Le support imprégné consiste en trois plaques cellullosiques rigoureusement adjacentes dont la plaque du milieu sert comme réservoir principal de la substance active. Ces plaques doivent être contiguës mais peuvent être d'une épaisseur et/ou d'une densité différente.

Le support cellullosique consistant de deux ou plusieurs plaques adjacentes d'une épaisseur globale de moins de 2,5 cm et de préférence moins de 1,1 cm, est muni d'un surcroît de barrière ou régulateurs d'évaporation. Cette barrière est préférablement contiguë aux supports et forme de préférence un complexe avec les plaquettes. Elle peut consister de tout film, emballage, polymère troué, "netlon" (polymère tissé), textile, vernis, cellulose ou macromolécule d'une texture serrée, inerte vis-à-vis de la composition imprégnante et capable de freiner et régulariser l'évaporation.

Combinaisons consistant à empiler plusieurs plaques, chacune d'elles étant imbibée d'une composition particulier qui peut être

identique ou non et contenant une substance active particulière et d'autres produits, pour obtenir des associations diverses de plusieurs substances actives et/ou des diffusions contrôlées et prolongées.

- 5 Le support imbibé consistant de deux ou plusieurs plaquettes est rendu plus rigide par trempage dans des cires ou des résines non compatibles avec les compositions.

Ces compositions chimiques contiennent des produits odorisants, désodorisants, bactéricides ou médicalement actifs, permettant une
10 pénétration dans les supports et un dégagement plus contrôlé.

Les compositions actives contiennent des composés organophosphorés insecticides volatils à la température ambiante et notamment le phosphate de dichloro-2,2 vinyle et de diméthyle, connu sous l'abréviation D.D.V.P. et sous le nom commun dichlorvos.

- 15 Les compositions contiennent aussi du toxaphène.

Le support absorbant imbibé d'une composition insecticide tel que le D.D.V.P. ou le désodorisant est placé pour toute la durée de son emploi dans une enveloppe formée d'un tissu ou d'une feuille contenant des trous, le matériau de ce tissu ou de cette feuille étant
20 en matière plastique inerte vis-à-vis de la matière active, de préférence en polyéthylène, polypropylène ou polyester.

La composition imprégnée sur deux ou plusieurs plaquettes adjacentes et absorbantes, avec ou sans enveloppe, est enfermée dans un boîtier constitué en un matériau inerte chimiquement vis-à-vis de la
25 composition et comprenant des ouvertures pour permettre une diffusion sous forme gazeuse. Dans une variation du boîtier, on peut arrêter la diffusion pendant certaines périodes.

La composition imprégnée sur deux ou plusieurs plaquettes, contiguës, permet une évaporation plus complète et contrôlée.

- 30 Procédé pour améliorer le débit du D.D.V.P. dans l'atmosphère consistant dans l'imprégnation de deux ou plusieurs plaquettes adjacentes de cellulose, préalablement séchées, par une composition sensiblement anhydre contenant du D.D.V.P. et plaçant les plaquettes imprégnées avec ou sans une barrière supplémentaire, dans un boîtier,
35 châssis, cadre ou écran permettant une évaporation.

Procédé pour combattre les insectes volants et les parasites externes par l'émission de vapeurs insecticides de D.D.V.P. provenant d'un support imprégné consistant de deux ou plusieurs plaquettes
40 cellulosiques adjacentes munies de barrières et/ou boîtiers d'emballage et régularisation du débit.